

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **01147478 A**

(43) Date of publication of application: **09.06.89**

(51) Int. Cl

G03G 13/08
G03G 9/08
G03G 15/08

(21) Application number: **62306287**

(22) Date of filing: **03.12.87**

(71) Applicant: **RICOH CO LTD**

(72) Inventor: **YAMAGUCHI KIMITOSHI**
MINAMITANI TOSHIKI
TAKAHASHI TOSHIHIKO

(54) ELECTROPHOTOGRAPHIC DEVELOPMENT METHOD

(57) Abstract:

PURPOSE: To prevent the reduction of the extent of triboelectric charge of a toner at high humidity by using polyester resin as the principal component of the toner and coating a triboelectric charge causing member with silicone resin contg. an aminosilane coupling agent.

CONSTITUTION: A toner contg. polyester resin as the

principal component and a triboelectric charge causing member coated with silicone resin contg. an aminosilane coupling agent are used. The triboelectric charge causing member is the core material of a carrier which causes triboelectric charge to the toner or a transfer regulating member such as a sleeve or a doctor blade. The polyester resin content in the toner is regulated to $\approx 40\text{wt.}\%$. The extent of triboelectric charge of the toner is hardly reduced in an atmosphere at high humidity.

COPYRIGHT: (C)1989,JPO&Japio

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特 許 公 報 (B 2)

(11)特許番号

第2619439号

(45)発行日 平成9年(1997)6月11日

(24)登録日 平成9年(1997)3月11日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 G 9/113			G 0 3 G 9/10	3 5 2
13/08			15/08	5 0 4
15/08	5 0 4		13/08	Z

発明の数1(全 7 頁)

(21)出願番号 特願昭62-306287
(22)出願日 昭和62年(1987)12月3日
(65)公開番号 特開平1-147478
(43)公開日 平成1年(1989)6月9日

(73)特許権者 999999999
株式会社リコー
東京都大田区中馬込1丁目3番6号
(72)発明者 山口 公利
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株
式会社リコー内
(72)発明者 南谷 俊樹
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株
式会社リコー内
(72)発明者 高橋 俊彦
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株
式会社リコー内
(74)代理人 弁理士 佐田 守雄 (外1名)

審査官 井上 彌一

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 電子写真現像法

1

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリエステル樹脂を主成分として含有するトナーを使用し、且つアミノシランカップリング剤を含有するシリコン樹脂で被覆された摩擦帯電付与部材を使用することを特徴とする現像法。

【請求項2】 前記使用トナーがポリエステル樹脂を40重量%以上含有する特許請求の範囲第1項記載の方法。

【発明の詳細な説明】

〔技術分野〕

本発明は、電子写真法、静電印刷法などに用いられる静電荷像現像用トナーに対し、摩擦帯電を付与する為の機能を有する摩擦帯電付与部材、たとえばトナーに摩擦帯電を付与するキャリアーや、スリーブ、ドクターブレード等の搬送規制部材、あるいはその他の摩擦帯電付与部材を使用した電子写真現像法に関する。

2

〔従来技術〕

一般にポリエステルはトナー用樹脂としていろいろな有用な特性を有している。たとえば、ポリエステルのトナー用樹脂として使用すると、帯電制御剤を用いなくとも十分な負帯電を得ることができるのでたいへん有利である。これはポリエステル樹脂の原料である酸が負に帯電し易いこと、及び酸価の大きさにより帯電量を調整できるためだと考えられている。

又、ポリエステルは比較的熔融粘度の低いものを得やすいこと及びエステル基やカルボキシル基、ヒドロキシル基が転写紙のセルロースと水素結合する為、良好な定着性を得ることができる。

しかしながら、主要極性基がエステルであるので、吸湿し易く、どの様な摩擦帯電付与部材を使用した場合でも、高湿度雰囲気では帯電量が低下するという欠点があっ

た。

〔目的〕

本発明は、従来のポリエステルトナー用樹脂の欠点である高湿度雰囲気でのトナーの帯電量の低下を防止し、現像剤の耐久性を改良した電子写真現像法を提供することを目的とする。

〔構成〕

本発明者等は前記目的を達成するために鋭意研究した結果、ポリエステル樹脂を主成分として含有するトナーを使用し、且つアミノシランカップリング剤を含有するシリコン樹脂で被覆された摩擦帯電付与部材を使用することを特徴とする現像法を提供することによって前記目的が達成できることを見出した。

本発明の現像法によれば、高湿度雰囲気において帯電量がほとんど低下しない。

上記摩擦帯電付与部材は、トナーに摩擦帯電を付与するキャリアー芯材や、スリーブ、ドクターブレード等の搬送規制部材、あるいはその他の摩擦帯電付与部材である。

またトナー中のポリエステルの含有量が40重量%より少ないと、上記摩擦帯電付与部材を使用しても十分なトナー帯電が得られない。従って、ポリエステルの含有量は40重量%以上であることが必要である。

本発明においてバインダーとして用いるポリエステル樹脂はアルコールとカルボン酸との縮重合によって得られるが、用いられるアルコールとは、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,4-ブテンジオールなどのジオール類、1,4-ビス(ヒドロキシメチル)シクロヘキサン、ビスフェノールA、水素添加ビスフェノールA、ポリオキシエチレン化ビスフェノールA、ポリオキシプロピレン化ビスフェノールAなどのエーテル化ビスフェノール類、これらを炭素数3~22の飽和もしくは不飽和の炭化水素基で置換した二価のアルコール単量体、その他の二価のアルコール単量体を挙げることができる。

またポリエステル樹脂を得るために用いられるカルボン酸としては、例えばマレイン酸、フマル酸、メサコン酸、シトラコン酸、イタコン酸、グルタコン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、シクロヘキサジカルボン酸、コハク酸、アジピン酸、セバチン酸、マロン酸、これらを炭素数3~22の飽和もしくは不飽和の炭化水素基で置換した二価の有機酸単量体、これらの酸の無水物、低級アルキルエステルとリノレイン酸の二量体、その他の二価の有機酸単量体を挙げることができる。

バインダー樹脂として用いるポリエステル樹脂を得るためには、以上の二官能性単量体のみによる重合体のみでなく、三官能以上の多官能性単量体による成分を含有

する重合体を用いることも好適である。かかる多官能性単量体である三価以上の多価アルコール単量体としては、例えばソルビトール、1,2,3,6-ヘキサントロール、1,4-ソルビタン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトール、蔗糖、1,2,4-ブタントリオール、1,2,5-ペンタントリオール、グリセロール、2-メチルプロパントリオール、2-メチル-1,2,4-ブタントリオール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、1,3,5-トリヒドロキシメチルベンゼン、その多を挙げることができる。

また三価以上の多価カルボン酸単量体としては、例えば1,2,4-ベンゼントリカルボン酸、1,2,5-ベンゼントリカルボン酸、1,2,4-シクロヘキサントリカルボン酸、2,5,7-ナフタレントリカルボン酸、1,2,4-ナフタレントリカルボン酸、1,2,4-ブタントリカルボン酸、1,2,5-ヘキサントリカルボン酸、1,3-ジカルボキシル-2-メチル-2-メチレンカルボキシプロパン、テトラ(メチレンカルボキシル)メタン、1,2,7,8-オクタンテトラカルボン酸、エンボール三量体酸、これらの酸無水物、その他を挙げることができる。

次に本発明の現像法でトナー用樹脂として使用されるいくつかのポリエステル樹脂の合成例を下記に示す。これらの合成は公知の手段により行なうことができる。

合成例1

テレフタル酸	7モル (1162g)
トリメリット酸	2モル (420g)
ポリオキシプロピレン (2,2) -2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン	8.84モル (2457g)
グリセリン	0.16モル (14.7g)

これらの混合物を210℃で約6時間加熱攪拌し、反応終了後室温に冷却し、ポリエステル樹脂(A)を得た。

合成例2

ポリオキシエチレン (2) -2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン	9モル
テレフタル酸	9モル

これらの混合物を220℃で約6時間加熱攪拌し、反応終了後室温に冷却し、ポリエステル樹脂(B)を得た。

合成例3

ポリオキシプロピレン (3) -ビス(4-ヒドロキシフェニル)チオエーテル	9モル
イソフタル酸	9モル

これらの混合物を200℃で約7時間加熱攪拌し、反応終了後室温に冷却し、ポリエステル樹脂(C)を得た。

合成例4

ポリオキシプロピレン (2,2) -2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン	9モル
テレフタル酸	7モル
トリメリット酸	2モル

これらの混合物を210℃で約7時間加熱攪拌し、反応終了後室温に冷却し、ポリエステル樹脂(D)を得た。

又、トナーはポリエステル樹脂以外の熱可塑性の樹脂を60重量%未満含有しても良い。ポリエステル以外の樹脂は特に限定されず、種々のものを用いることができる。例えば、ポリスチレン、クロロポリスチレン、ポリ- α -メチルスチレン、スチレン-クロロスチレン共重合体、スチレン-プロピレン共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-塩化ビニル共重合体、スチレン-酢酸ビニル共重合体、スチレン-マレイン酸共重合体、スチレン-アクリル酸エステル共重合体（スチレン-アクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリル酸エチル共重合体、スチレン-アクリル酸ブチル共重合体、スチレン-アクリル酸オクチル共重合体、スチレン-アクリル酸フェニル共重合体等）、スチレン-メタクリル酸エステル共重合体（スチレン-メタクリル酸メチル共重合体、スチレン-メタクリル酸エチル共重合体、スチレン-メタクリル酸ブチル共重合体、スチレン-メタクリル酸フェニル共重合体等）、スチレン- α -クロ*

*ルアクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリロニトリル-アクリル酸エステル共重合体等のスチレン系樹脂（スチレン又はスチレン置換体を含む単一重合体又は共重合体）、塩化ビニル樹脂、スチレン-酢酸ビニル共重合体、ロジン変性マレイン酸樹脂、エポキシ樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレン、アイオノマー樹脂、ポリウレタン樹脂、ケトン樹脂、エチレン-エチルアクリレート共重合体、キシレン樹脂、ポリビニルブチラール等の熱溶解性樹脂や天然又は合成ワックス等のワックス類が挙げられる。これらは単独又は混合して使用される。

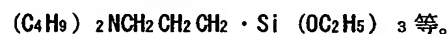
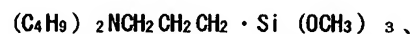
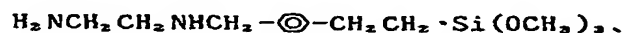
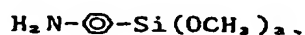
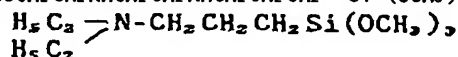
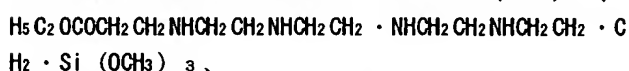
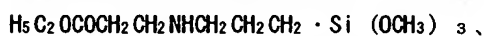
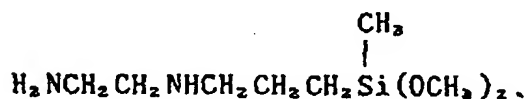
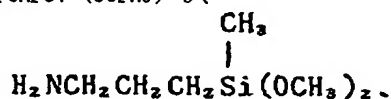
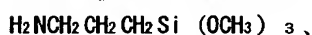
本発明における摩擦帯電付与部材はアミノシランカップリング剤を含有するシリコン樹脂で被覆されている。

本発明で使用されるアミノシランカップリング剤は下記的一般式、



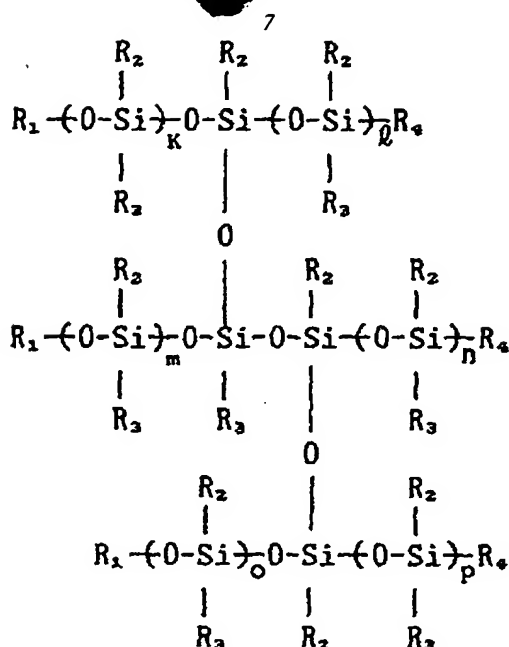
ただし、Rはアルコキシ基または塩素原子、
Yはアミノ基を含有する炭化水素基、
 m は1～3の整数、
 n は3～1の整数、

で示されるシランカップリング剤でよく、特に本発明に用いるのに好ましいアミノシランカップリング剤は次の様な構造式で示されるものである。

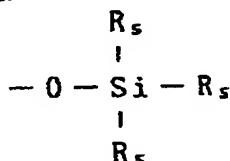


上記化合物のアルコキシ基が塩素原子であってもよい。これらのシランカップリング剤は1種または2種以上の混合系で用いられてよい。

アミノシランカップリング剤を含有させるシリコン樹脂としては、従来知られているいずれのシリコン樹脂であってもよく、オルガノシロキサン結合のみからなるストレートシリコンおよびアルキド、ポリエステル、エポキシ、ウレタンなどで変性したシリコン樹脂が挙げられる。



上記式中R₁は水素原子、炭素原子数1～4のアルキル基またはフェニル基、R₂およびR₃は水素基、炭素原子数1～4のアルキル基、炭素原子数1～4のアルコキシ基、フェニル基、フェノキシ基、炭素原子数2～4のアルケニル基、炭素原子数2～4のアルケニルオキシ基、ヒドロキシ基、カルボキシル基、エチレンオキサライド基、グリシジル基または



R₄、R₅はヒドロキシ基、カルボキシル基、炭素原子数1～4のアルキル基、炭素原子数1～4のアルコキシ基、炭素原子数2～4のアルケニル基、炭素原子数2～4のアルケニルオキシ基、フェニル基、フェノキシ基、k、l、m、n、o、pは1以上の整数を示す。

上記各置換基は未置換のもののほか、例えばアミノ基、ヒドロキシ基、カルボキシル基、メルカプト基、アルキル基、フェニル基、エチレンオキシド基、グリシジル基、ハロゲン原子のような置換基を有していてもよい。

例えば、市販品としてストレートシリコン樹脂は、信越化学製のKR271、KR255、KR152、トーレスシリコン製のSR2400、SR2406等があり、変性シリコン樹脂は信越化学製のKR206（アルキッド変性）、KR5208（アクリル変性）、ES1001N（エポキシ変性）、KR305（ウレタン変性）、トーレスシリコン製のSR2115（エポキシ変性）、SR2110（アルキッド変性）などがある。

キャリア芯材としては、公知のキャリア芯材がすべて使用可能であり、鉄、ニッケル、アルミニウム等の金属又は合金、金属酸化物又はこれらを含む金属化合物の粒

(4)

8

子等、さらにはガラス、炭化ケイ素等の粒子が用いられる。

さらにスリーブやドクターブレード形態の摩擦帯電付与部材の母材としては鉄、アルミニウム、ステンレス等の金属又は合金、プラスチック、ゴム等の非金属化合物等、従来使用されているスリーブやドクターブレードが使用できる。なお、摩擦帯電付与部材の表面をアミノシランを含むシリコン樹脂で被覆する方法としては、シリコン樹脂にアミノシランを添加し、これらを溶媒に溶かした後、摩擦帯電付与部材の母材にディッピング、スプレー法、ハケ塗り等により塗布し、乾燥して得られる。

又、シリコン樹脂には、補強及び摩擦防止のため、シリカ、炭化ケイ素、酸化チタン等の金属酸化物、カーボン、カーボン繊維、ガラス等を含有させても良い。

次に本発明の現像法で使用される摩擦帯電付与部材の具体的製造例を下記に示す。

製造例 1

シリコン樹脂 (SR2406、トーレスシリコン) 100重量部

アミノシラン ($\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$) 1重量部
トルエン 100重量部

上記混合物をホモミキサーで15分間攪拌し、被覆層形成液を調整した。

この液を平均粒径100 μm の球状鉄粉の表面に、流動床型塗布装置を用いて塗布した後、200℃で5時間焼成し、平均膜厚1.0 μm のコートキャリアを得た。

製造例 2

シリコン樹脂 (KR250、信越化学 (株)) 100重量部
アミノシラン ($(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$) 2重量部

トルエン 100重量部

上記混合物をホモミキサーで15分間攪拌し、被覆層形成液を調整した。

この液を平均粒径70 μm のフェライト粒子の表面に、流動床型塗布装置を用いて塗布した後、250℃で2時間焼成し、平均膜厚1.2 μm のコートキャリアを得た。

製造例 3

製造例 1 で使用したものと同一被覆層形成液を使用し、第 1 図に示すトナー搬送部材に、ディッピングにより平均膜厚 5 μm の被膜を形成した。その後、250℃で5時間焼成して第 1 図に示すトナー搬送部材 2 とした。

以下、実施例に従い本発明をさらに具体的に説明する。

実施例 1

ポリエステル樹脂 (A) 100部
カーボン 10部

これらを熔融混練した後、粉碎、分級をして平均粒径12 μm のトナーを得た。このトナーに対して、製造例 1 のキャリアを用いて、トナー濃度2wt%の現像剤を作っ

た。

この現像剤を低温低湿（10℃、20%）及び高温高湿（30℃、90%）で5時間調湿し、帯電量を調べたところ、帯電量はそれぞれ $-27.1\mu\text{C/g}$ 、 $-26.3\mu\text{C/g}$ であった。そこで、それぞれの環境において、リコー社製FT6080を使用して画像出しを行なったところ、常温常湿（20℃、60%）と変わらない高画質が得られた。

又、常温常湿で10万枚のランニングテストを行なったところ、10万枚後も帯電量の低下は起こらず、地汚れない高画質であった。

比較例 1

ポリエステル樹脂（A）に代えて、スチレン-ノルマルブチルメタクリレートを用いた以外は、実施例 1 と同様に実施した。

低温低湿及び高温高湿での帯電量は、それぞれ $-11.2\mu\text{C/g}$ 、 $-5.3\mu\text{C/g}$ であり、帯電量低下率は53%と大幅に低下した。

次に、常温常湿でランニングテストを行った。初期帯電量は $-11.1\mu\text{C/g}$ であったが、10万枚ランニング後に $-4.8\mu\text{C/g}$ と57%低下し、地汚れの多い画像となった。

実施例 2

ポリエステル樹脂（B） 100部
カーボン 10部

上記処方で、 $12\mu\text{m}$ のトナーを作り、製造例 2 のキャリアを用いて、トナー濃度3wt%の現像剤を調整した。

実施例 1 と同様に、FT6080を使用して、高湿、低湿でのテスト及び常湿での10万枚ランニングテストを行なった。結果は表 1 に示す様に、高湿での帯電量低下はなく、10万枚ランニング後も初期と同様の高画質であった。

比較例 2

アミノシランを含有しなかった他は製造例 1 と全く同じ方法で平均膜厚 $1.0\mu\text{m}$ のコートキャリアを得た。

このキャリアを使用して、実施例 1 と同様に、高湿、低湿でのテスト及び常湿での10万枚ランニングテストを行なった。結果は表 1 に示した様に、高湿での帯電量低下が大きく、又、10万枚ランニング後には帯電量低下が起こり、地汚れの多い画像となった。

比較例 3

(5)

実施例 2 で使用したトナーと、平均粒径 $70\mu\text{m}$ のフェライト粒子を用い、トナー濃度3wt%の現像剤を作った。

この現像剤を用い、高湿、低湿試験及び常湿でのランニングテストを行った。

結果を表 1 に示す。

実施例 3

ポリエステル樹脂（C） 80部
スチレン-ノルマルブチルメタクリレート 20部
10 カーボン 10部

上記処方で、 $12\mu\text{m}$ のトナーを作り、製造例 1 のキャリアを用いて、トナー濃度2wt%の現像剤を調整した。高湿、低湿試験及び常湿でのランニングテスト結果を表 1 に示す。

参考例

ポリエステル樹脂（C） 30部
スチレン-ノルマルブチルメタクリレート 70部
カーボン 10部

上記処方で、 $12\mu\text{m}$ のトナーを作り、製造例 1 のキャリアを用いて、トナー濃度2wt%の現像剤を調整し、高湿、低湿試験及び常湿でのランニング試験を行った。結果を表 1 に示す。

実施例 4

実施例 2 で使用したトナーを第 1 図に示す電子写真一成分現像装置に入れ、高湿、低湿でそれぞれ5時間調湿し、製造例 3 で作成したトナー搬送部材 2 からトナーを吸引してトナーの帯電量を調べた。高湿で $-12.7\mu\text{C/g}$ 、低湿で $-13.4\mu\text{C/g}$ であった。

又、常温常湿で10万枚ランニングを行なったところ、表 1 に示す様に帯電量の低下はほとんどなく、初期と変わらない地汚れない高画質が維持された。

比較例 4

アミノシランを含有しなかった他は製造例 3 と全く同じ方法で第 1 図に示した一成分現像装置用トナー搬送部材 2 を作成した。この一成分現像装置に実施例 2 で使用したトナーを入れ、実施例 4 と同様の実験を行なった。結果は表 1 に示す様に高湿で帯電量低下が起こり、常温のランニングテストでは地汚れが発生した。

	環境特性			ランニング特性(常温)			
	低湿帯電量 ($\mu\text{C/g}$)	高湿帯電量 ($\mu\text{C/g}$)	帯電量低下率(%) $\left[\frac{\text{低湿}-\text{高湿}}{\text{低湿}}\right]\%$	初期帯電量 ($\mu\text{C/g}$)	ランニング後帯電量 ($\mu\text{C/g}$)	帯電量低下率(%) $\left[\frac{\text{初期}-\text{ランニング後}}{\text{初期}}\right]\%$	備考
実施例 1	-27.1	-26.3	3	-26.8	-25.3	6	FT6080 10万枚ランニング
比較例 1	-11.2	-5.3	53	-11.1	-4.8	57	FT6080 10万枚ランニング
実施例 2	-24.8	-24.1	3	-24.7	-23.6	4	FT6080 10万枚ランニング
比較例 2	-15.3	-7.1	54	-15.0	-9.7	35	FT6080 10万枚ランニング
比較例 3	-13.7	-6.5	53	-13.7	-5.8	58	FT6080 4万枚ランニング
実施例 3	-20.4	-18.1	11	-19.4	-17.5	10	FT6080 10万枚ランニング
参考例	-9.8	-5.9	40	-9.8	-7.3	26	FT6080 10万枚ランニング
実施例 4	-13.4	-12.7	5	-12.9	-11.6	10	第1図に示す一成分現像電子写真装置10万枚ランニング
比較例 4	-8.1	-4.0	51	-8.0	-3.2	60	第1図に示す一成分現像電子写真装置10万枚ランニング

〔効果〕

トナーがポリエステル樹脂を主成分とし、摩擦帯電付与部材がアミノシランカップリング剤を含有するシリコン樹脂で被覆されていることによって、トナーの高湿における帯電量低下が防止でき、且つ現像剤の寿命を長くすることができる。

またトナー中のポリエステル樹脂の比率を40重量%以上とすることによって、アミノシランカップリング剤を

含有したシリコン樹脂で被覆された摩擦帯電付与部材との帯電を充分に得ることができる。

【図面の簡単な説明】

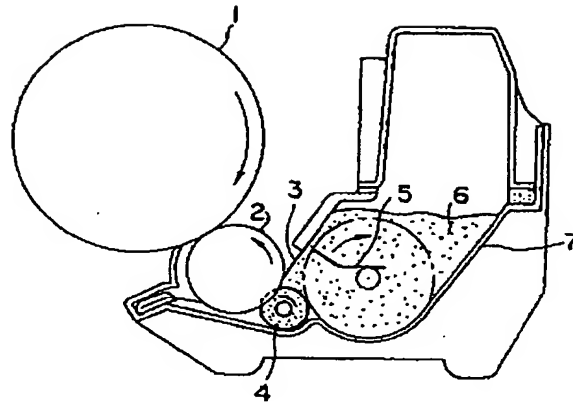
第1図は本発明の実施例4及び比較例4で使用した電子写真現像装置の説明図である。

1……静電潜像担持体、2……トナー搬送部材

3……弾性ブレード、4……スポンジローラー

5……攪拌羽根、6……トナー、7……トナータンク

【第1図】



フロントページの続き

- (56) 参考文献 特開 昭61-67046 (J P, A)
 特開 昭61-173270 (J P, A)
 特開 昭62-203177 (J P, A)
 特開 昭60-19156 (J P, A)